



TITLE:

木材セルロースと関連多糖類の IRスペクトル

AUTHOR(S):

前川, 英一; 北尾, 弘一郎

CITATION:

前川, 英一 ...[et al]. 木材セルロースと関連多糖類のIRスペクトル. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1968, 43: 1-8

ISSUE DATE:

1968-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/53019>

RIGHT:

木材セルロースと関連多糖類の IR スペクトル

前 川 英 一*・北 尾 弘 一 郎*

Eiichi MAEKAWA*, Koichiro KITAO*: Infrared Spectra of Wood Cellulose
and Related Polysaccharides

IR 分光光学の研究は分子の構造を解明する上に多くの有益な知見をうる助けとなる。近年、この技術は化合物の化学構造の同定、官能基の分析にしばしば利用されており、さらに分子の結晶性、配向性、水素結合の解析などの構造研究にも有力な情報をもたらすものである。

木材化学の分野において IR を利用した報告もかなりの数にのぼる。たとえば、木材の構成成分間の関連性をしらべることを意図した研究¹⁾、化学的処理による構成成分の構造的変化を追試した研究²⁾、木材組織内の微細構造の解析³⁾、その他パルプおよび製紙の分野において成分の定性的確認に IR を応用した報告⁴⁾が認められる。

木材はセルロースを主体とする高分子の多糖類と非多糖類としてのリグニンとからなる。したがって木材そのものの切片の IR スペクトルを測定した際には多くの要因の総合的な知見としてえられるために個々の構成成分の特性吸収の帰属を決定しておかねばならない。この見地からこの報告では木材中の多糖類のみを対象とし、亜塩素酸処理したホロセルロース、ヘミセルロース、セルロースと段階的に処理した後の試料について IR スペクトルをしらべ、たがいに吸収の帰属を比較した。セルロースについては純粋な脱脂綿から調製したセルロースとその変化を比較した。

IR を測定して研究することはまずスペクトルの吸収の帰属を決定することであるが、高分子化合物特に多糖類では類似の吸収振動をもつ水酸基とメチン基が多く、しかも無定形をとることが多いために広い極大吸収を示し、分子全体として解析するのがはなはだ困難である場合が多い。また数多くの水酸基が存在すること自体複雑にする因子であるにもかかわらずさらに異なった多くの水酸基による振動との水素結合の可能性を考慮しなければならない。したがって高分子多糖類の IR 吸収の帰属を決定することは多くの因子がからみ合つて吸収にあらわれてくるために容易に判定することは出来ない。しかし現在では高分子多糖類の構成基本単位である多くの単糖類やオリゴ糖類についてなされた情報をもとに経験的にもとめられた多くの資料からかなりの吸収の帰属を決定することが可能となつている。セルロースやキシランの吸収帯の帰属の決定には MARCHESSEAU, LIANG らの研究に負う所が多い⁵⁾⁶⁾⁷⁾。かれらはモデル化合物や主として多糖類のフィルムを調製し、重水素化、偏光の技術を用いてあらゆる場合に観察される多くの吸収の帰属の決定に成功している。なお最近、セルロースの IR スペクトル

* 木材化学部門 (Division of Wood Chemistry)

に関しては ZHBANKOV¹⁴⁾ によつて単行本にまとめられた。

IR 測定のための試料の調製

用いた材料はブナ材、ヒノキ材、竹材で試料は次のようにして調製した。

ホロセルロース：200メッシュ以下に調製した試料を亜塩素酸塩法⁸⁾によつて脱リグニン処理し、水、アルコールで洗浄してデシケーター中で真空乾燥した。

ヘミセルロース：ホロセルロースを5%水酸化ナトリウム溶液で抽出し、常法により酢酸酸性にしてアルコールを加えて沈でんさせて回収し、再溶解再沈でんして、フェーリング溶液で精製した。ヒノキのヘミセルロースはホロセルロースを10%水酸化ナトリウム溶液で抽出し、水酸化バリウムで分別沈でんをくりかえして精製した⁹⁾。

セルロース：ヘミセルロース抽出残渣を17.5%水酸化ナトリウム溶液で抽出して不溶性の残渣いわゆる α -セルロースを調製した。 α -セルロースは残存するヘミセルロースを完全に除くために0.5N 塩酸で湯浴中5時間加熱処理して不溶性の部分の水・アルコールで洗浄し、デシケーター中で真空乾燥した。かくして調製したいずれの α -セルロースも酸加水分解してペーパークロマトグラフィーによつてグルコース基のみであることを確認した。また本実験で調製した α -セルロース(セルロースII)と比較するために純粋な脱脂綿を3%塩酸で湯浴中10時間加熱処理して調製したセルロースを用いた。

キシラン、グルコマンナンのアセチル化物は ZINBO, TIMELL の方法¹¹⁾にしたがってホルムアミド中ピリジン、無水酢酸で調製した。セルロースのアセチル化物は酢酸セルロースを用いた。

なお、試料の IR スペクトルはいずれも日本分光 IR・S 型により KBr 錠剤をつくつて測定した結果が示してある。

実験結果および考察

木材を多糖類の集合体からなると考えると大部分を占めるのがセルロースであり、ついでセルロース以外の多糖類群一般にヘミセルロースといわれるものが占める。ある場合には植物ガム質、植物粘質物がふくまれる。ヘミセルロースはセルロースのように単純な直鎖状のものから分岐度の多い複雑なものに至る多くの多糖類をふくむことが多い。それらのうちでも比較的調製しやすく広く分布しているものにキシランがある。また針葉樹のヘミセルロースには広葉樹にはきわめて少ないグルコマンナン、アラボガラクトタンをふくむ。木材多糖類として重要なものはセルロースおよびキシランであり、詳細によく研究されている⁶⁾⁷⁾。しかしグルコマンナンやアラボガラクトタンについてしらべられた報告は少ない。本実験ではホロセルロース、グルクロノキシラン、グルコマンナン、セルロースを調製し、それらの IR スペクトルを従来報告された結果から比較考察した。

IR 測定結果は Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, に示した。いずれにも認められる 3400cm^{-1} 附近の非常に巾広く強い吸収は OH の伸縮振動によるものである。この吸収が比較的低い波数領域にあらわれることは水素結合の結果である。特にこの結合が無定形の領域で種々の強さ

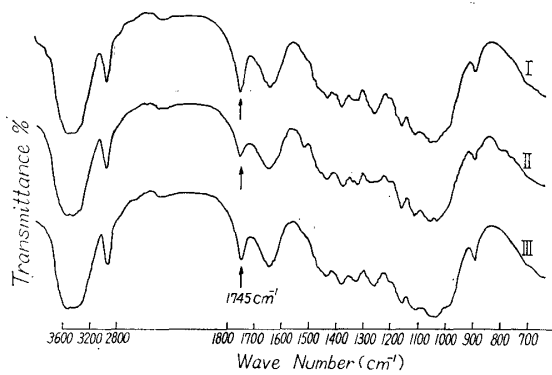


Fig. 1 Infrared Spectra for Chlorite Holocelluloses.
I: Beech II: Japanese cypress III: bamboo

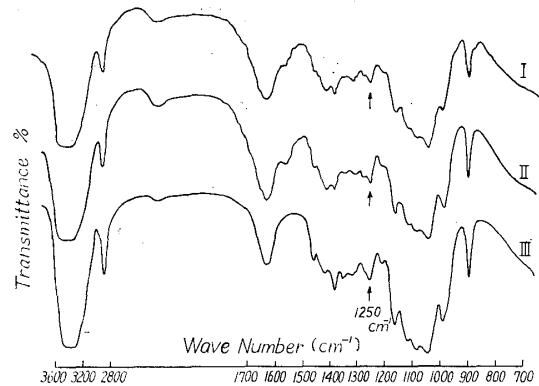


Fig. 2 Infrared Spectra for Xylans.
I: Beech II: Bamboo III: Bamboo xylan prepared from aqueous suspension containing 0.05% oxalic acid solution in autoclave at 120° for 5 hrs.

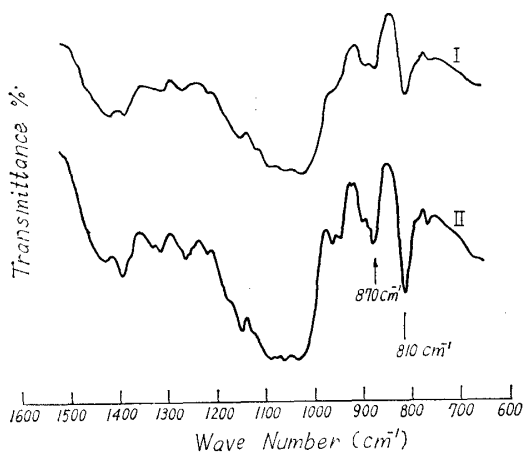


Fig. 3 Infrared Spectra for Glucomannan.
I: Japanese cypress II: Bulb of Higanbana (*Lycoris radiata* Herb.)

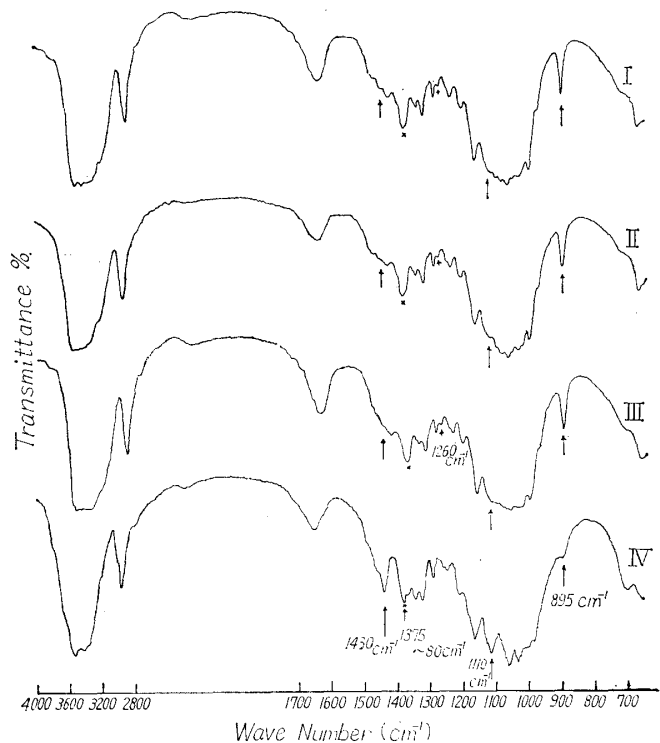


Fig. 4 Infrared Spectra for Wood Celluloses.
I: Beech II: Japanese cypress III: Bamboo
IV: Cellulose-I

で結合しているため広い吸収としてあらわれる。

2900cm⁻¹ 附近に認められる鋭い吸収は CH の伸縮振動と CH₂ の伸縮振動によるものである。

ホロセルロースの IR 吸収曲線にのみ認められる $1740\sim 50\text{cm}^{-1}$ の吸収はヘミセルロースの遊離の水酸基に結合しているアセチル基の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動にもとづくものである。経験によると遊離のカルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動では $1650\sim 1725\text{cm}^{-1}$ に認められ、酸が塩を形成すると $1550\sim 1600\text{cm}^{-1}$ にシフトする。さらにアルカリで処理したヘミセルロースの IR 吸収曲線ではアセチル基の吸収は消失している。(Fig. 2)

$1630\sim 1650\text{cm}^{-1}$ に認められる巾広い吸収は吸着水の $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 変角振動にもとづくもので、結晶セルロースでは減少してほとんど認められなくなることを MARCHESSAULT らは観察している⁶⁾¹³⁾。概してヘミセルロースは無定形であることが多く、多くの吸着水をふくむことが認められる。

$1100\sim 1500\text{cm}^{-1}$ の領域での特徴は多糖類の結晶性または配向性の程度を判定する基準となる吸収があることである。もともと IR 吸収スペクトルは結晶性とは無関係で結晶度は X 線回析パターンによつて判定しなければならない。調製したセルロース I に顕著に認められる 1430cm^{-1} の強い吸収は CH_2 基の変角振動によるとされているが⁶⁾、 α -セルロースになると減少して肩吸収程度しか認められなくなっている。さらに $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ の間の吸収はくずれて不明瞭である。本実験のセルロースはアルカリセルロース・水和セルロースとも呼ばれるセルロース II に移行したものであるから結晶性の低下による影響を考えねばならない。また、この附近の吸収が物理的・化学的に影響をうけて変化をうけやすいことも考えねばならない。O'CONNOR¹⁰⁾ らは綿のセルロースの IR スペクトルにおいて結晶性が失われて無定形領域が増加するにつれて $1100\sim 1450\text{cm}^{-1}$ の範囲の吸収で特に 1430cm^{-1} の吸収が消失して、反面 895cm^{-1} にあらわれる吸収が大きくなる傾向のあることを指摘している。そして両者の吸収の程度をしらべることにより IR 的に繊維のラテラルオーダーを判定することが可能であるとしている。したがつて本実験に用いたセルロースは化学的処理をへて結晶性がこわれ無定形領域が増加していることが予想される。X 線的には Fig. 5. に示したようなセルロース II の典型的な X 線回析図を示している。セルロース I からセルロース II への変化においても一つの顕著な特徴は 1110cm^{-1} の吸収が消失していることである。ピラノース環の面内伸縮振動に由来するこの吸収は 1430cm^{-1} の吸収とともにセルロース I からセルロース II への変化における一つの指標になる。セルロース II において 1260cm^{-1} に小さい吸収が認められるが、これはセルロース I では認められない吸収で、何に基づくかはわからない。

Fig. 2 の III は竹から調製したキシラン試料を YUNDT¹²⁾ がはじめてわらから結晶性キシランの調製に成功した方法に従つて調製したものであるが、MARCHESSAULT らが配向性キシランフィルムを用いて測定したグルクロノキシランの IR スペクトルと吸収の帰属がよく一致している⁷⁾。

1375cm^{-1} に認められる吸収は CH 変角振動に基づくもので⁶⁾⁷⁾セルロースおよびキシランともにきわめて大きい吸収としてあらわれている。キシランの IR スペクトルにおいて 1250cm^{-1} 附近に大きい吸収がある。これはセルロースのスペクトルでは認められない吸収である。MARCHESSAULT らは OH 面内変角振動に帰属させている⁷⁾が、ウロン酸の $\text{C}=\text{O}$ 振動もこの附近にあらわれる。しかしキシランの側鎖についたウロン酸のカルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ 振動では 1725cm^{-1} にも吸収が認められねばならない。いずれにしても吸収の帰属ははつきりし

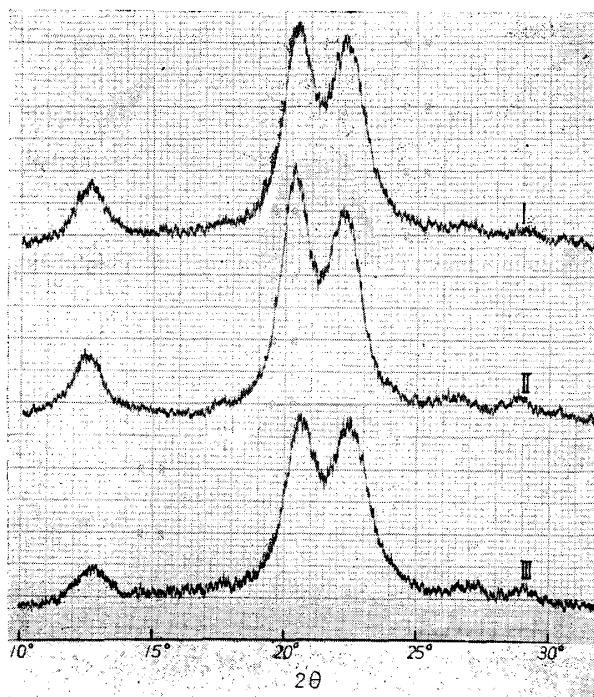


Fig. 5 X-ray Diffraction Diagram for Cellulose-II prepared from Beech, Japanese cypress and Bamboo
I: Beech II: Japanese cypress III: Bamboo

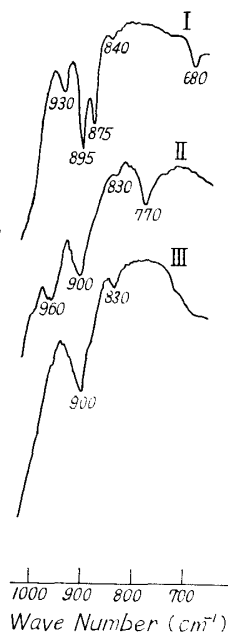


Fig. 6. Infrared Spectra for acetyl derivatives of cellulose, xylan and glucomannan.
I: xylan acetate II: glucomannan acetate III: cellulose acetate

ないが、キシランに特徴的に認められるようである。セルロースおよびキシランに認められる 1160cm^{-1} の吸収はセルロースやキシランばかりでなく関連した誘導体のスペクトルでも共通に認められる。その他低分子のセロビオース、ラクトースのような二糖類でも観察される。しかしテトラヒドロピランのスペクトルではこの吸収は認められないことから LIANG, MARCHESSAULT らは環と環とを結ぶ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の非対称伸縮振動によるものと指摘している⁶⁾。

キシランの IR スペクトルで顕著に認められる 990cm^{-1} 附近の吸収は環振動にもとづくものであるが、セルロースでははつきりしない。

$730\sim 960\text{cm}^{-1}$ の領域の IR 吸収曲線によつて分子中の立体構造上の特徴を知ることが可能である。 895cm^{-1} の鋭い吸収はピラノース環の C_1 の立体配座に関連した吸収に帰属される。しかしセルロースでは概して吸収は弱く、結晶度が低くなるにつれて大きくあらわれる傾向がある。キシランでは大きい鋭い吸収としてあらわれている。したがつてセルロースとかキシランでは環振動による吸収と考えた方が適当なようである。

ヒノキのヘミセルロースはグルコマンナンとキシランをふくむが、本実験ではグルコマンナンを調製してえた結果である。吸収は試料が無定形であるためスペクトルの全領域にわたつて巾広く不明瞭である。しかし 810cm^{-1} と 870cm^{-1} にはつきり認められる特性吸収はマンナンに特異的なもので、ヒガンバナ鱗茎の水抽出グルコマンナンの標品でも顕著である。(Fig. 3) この部分の吸収は広葉樹の IR スペクトルと針葉樹のものとを特徴的に区別する一つの指標となる。

キシランの IR 吸収曲線は構成単位であるキシロース基が C_6 の第1級アルコール基を除いてはグルコース基と構造的に類似していることからセルロースの IR スペクトルと多くの点で類似していることが期待される。この点から全体を概観すると木材のキシランも竹のキシランもセルロースとよく一致する吸収が多い。キシランの IR スペクトルにおいて 895, 990, 1030, 1055, 1110, 1160, 1205, 1375 cm^{-1} 附近に認められる吸収はすべてセルロースの IR と一致する吸収である。これは基本構成単位はことなるが、いずれも構造的に β (1 \rightarrow 4) 結合の鎖状構造であるからと考えられる。しかしアセチル誘導体にかえると両者はまったくことなつた吸収が 600~1000 cm^{-1} の領域で観察された。セルロースアセテートでは 900 cm^{-1} に強い吸収と 830 cm^{-1} に弱い吸収のみであるが、キシランアセテートでは 875 cm^{-1} , 895 cm^{-1} に強い吸収と 680 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 930 cm^{-1} に弱い吸収が認められた。またグルコマンナンアセテートでは 810 cm^{-1} と 870 cm^{-1} のもとの特性吸収が消失して、770 cm^{-1} に新たに吸収が認められた。(Fig. 6)

本実験ではマツ属ことにカラマツに広く分布するアラビノガラクトタンの IR スペクトルについては観察していないが興味ある吸収を指摘出来るかもしれない。

摘 要

ブナ材, ヒノキ材, 竹材を用いて材中に主として分布する多糖類を調製し, これらの IR スペクトルをとり, その吸収の帰属をしらべた。多糖類としては亜塩素酸処理したホロセルロース, ヘミセルロース (グルクロノキシランとグルコマンナン), α -セルロースを用いた。セルロースについては同時に純粋な脱脂綿からセルロース I を調製し, その変化を比較した。調製した試料の IR スペクトルは KBr 錠剤をつくつて測定した。

結果は次のようなことを指摘出来た。

- 1) セルロースとグルクロノキシランでは 895, 990, 1030, 1055, 1110, 1160, 1205, 1375 cm^{-1} に一致する吸収を認めた。グルコマンナンではそれらに相当する吸収は不明確であつたが, 810 cm^{-1} と 870 cm^{-1} とに特徴的な吸収を認めた。
- 2) グルクロノキシランではセルロースでは認められない 1250 cm^{-1} 附近に特徴的な吸収が認められることが暗示された。
- 3) ホロセルロースの IR スペクトルではアセチル基に基づく $C=O$ 伸縮振動が明瞭に認められた。
- 4) セルロース II (α -セルロース) に移行したセルロースではセルロース I に認められる 1430 cm^{-1} と 1110 cm^{-1} の吸収が消失し, 895 cm^{-1} の吸収が強くあらわれた。
- 5) セルロース, グルクロノキシラン, グルコマンナンのアセチル誘導体について IR スペクトルを比較すると 600~1000 cm^{-1} の領域であきらかなちがいを認めた。

謝 辞

終りにのぞみ, グルコマンナンの標品を御恵与下さつた静岡大学農学部水野卓氏に感謝致します。また, セルロース II の X線回析図をとつていただいた京都大学農学部林産工学科谷口隼氏にも併せ感謝します。

Summary

Infrared spectra of wood polysaccharides were recorded by using KBr method, and the assignments of band were made on the basis of empirically known group frequencies.

With the use of beech, Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) and bamboo as experimental materials, chlorite holocellulose, glucuronoxylan and glucomannan, and α -cellulose were prepared according to the following procedures, respectively.

Chlorite holocelluloses of beech and bamboo were subjected to extraction with 5 % sodium hydroxide solution. From the extract the crude xylan was precipitated by acidifying with acetic acid and adding a large amount of ethanol to the extract. The crude xylan was dissolved in aqueous alkaline solution. Fehling's solution was added to the solution, resulting xylan copper complexes were decomposed with dilute hydrochloric acid to give pure glucuronoxylan. Pure glucomannan was obtained similarly from the 10 % NaOH extract of the holocellulose of Japanese cypress through its barium hydroxide complex by removing contaminating arabinoglucuronoxylan and arabinogalactan. α -Celluloses were obtained as the residue of 17.5 % NaOH extraction of the holocelluloses. At the same time cellulose-I was prepared through hydrolysis with 3 % hydrochloric acid from extractive-free cotton.

The results of the measurements of the IR spectra were summarized as follows.

- 1) Cellulose-I (prepared from cotton) showed absorptions at 895, 990, 1030, 1055, 1110, 1160, 1205, 1375 and 1430 cm^{-1} .
- 2) Glucuronoxylan showed absorptions common to cellulose at 895, 990, 1030, 1055, 1110, 1160, 1205 and 1375 cm^{-1} .
- 3) It was suggested that the band at near 1250 cm^{-1} was characteristic of glucuronoxylan.
- 4) Glucomannan showed characteristic bands at 810 and 870 cm^{-1} but absorptions given in (2) were obscure.
- 5) Carbonyl stretching band due to acetyl group combined with these hemicelluloses was observed clearly in IR spectra of holocelluloses.
- 6) Absorption bands of cellulose-I at 1110 and 1430 cm^{-1} disappeared when transformed into cellulose-II (α -cellulose) but absorption at 895 cm^{-1} became clear and showed the same relative intensity as that of glucuronoxylan.
- 7) The distinct differences among the IR spectra of cellulose acetate, glucuronoxylan acetate and glucomannan acetate were found in the region 600~1000 cm^{-1} .

文 献

- 1) HARRINGTON, K. J., H. G. HIGGINS and A. J. MICHELL, Holzforsch. **18**, 108 (1964).
- 2) MICHELL, A. J., A. J. WATSON and H. G. HIGGINS, Tappi **48** no. 9, 520 (1965).

- 3) 谷口 謙, 原田 浩, 中戸莞二, 木材誌 **12**, 215 (1966).
- 4) JAYME, G. and E. M. ROHMANN, Das Papier **19**, 719 (1965).
- 5) LIANG, C. Y. and R. H. MARCHESSAULT, J. Polymer Sci. **37**, 385 (1959).
- 6) *ibid.* **39**, 269 (1959).
- 7) MARCHESSAULT, R. H. and C. Y. LIANG, *ibid.* **59**, 357 (1962).
- 8) WISE, L. E., M. MURPHY and A. A. D'ADDIECO, Paper Trade J. **122** no. 2, 35 (1946).
- 9) MEIER H., Acta Chem. Scand. **12** no. 1, 144 (1958).
- 10) O'CONNOR, R. T., E. F. DUPRÉ and D. MITCHAM, Textile Res. J., **28**, 382 (1958).
- 11) ZINBO, M. and T. E. TIMELL, Svensk Papperstid., **68**, 647 (1965).
- 12) YUNDT, A. P., Tappi **34**, no. 2, 89 (1951).
- 13) Wood Chemistry, Proceeding of wood chemistry symposium, 115 Butterworth, London (1962).
- 14) ZHBANKOV, R. G., Infrared spectra of cellulose and its derivatives, Consultants Bureau, New York (1966).